

**LEAD-ACID BATTERY**

Patent Number: JP60143570  
Publication date: 1985-07-29  
Inventor(s): INOUE TOSHIHIRO; others: 01  
Applicant(s): MATSUSHITA DENKI SANGYO KK  
Requested Patent:  JP60143570  
Application Number: JP19830251227 19831229  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M4/73  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To improve overdischarge performance of a lead-acid battery by forming titanium nitride film having a specified thickness on the surface of an expanded grid and using the grid as an active material holder.

**CONSTITUTION:** Titanium nitride film having a thickness of 10-100μm is formed by vapor deposition in an atmosphere of TiCl<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> on the surface of a grid comprising a thin punched nickel plate or thin punched steel plate. An active material is filled onto the grid to form a plate. A sealed type lead-acid battery in which oxygen gas evolved from a positive plate during charge is absorbed in a negative plate is fabricated by using this plate. The grid is thermodynamically stable in the battery and formation of oxide film on the surface of the grid is suppressed. Therefore, charge recovery performance after overdischarge or deep discharge is improved.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
⑯ 公開特許公報 (A) 昭60-143570

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 4/73

識別記号 厅内整理番号  
6933-5H

④公開 昭和60年(1985)7月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全2頁)

⑤発明の名称 鉛蓄電池

⑥特 願 昭58-251227  
⑦出 願 昭58(1983)12月29日

⑧発明者 井上 利弘 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑨発明者 柳生 芳久 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
⑩出願人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地  
⑪代理人 弁理士 中尾 敏男 外1名

2 ページ

明細書

1、発明の名称

鉛蓄電池

2、特許請求の範囲

(1) エキスバンド加工またはバンチング加工した金属薄板よりなる格子構造体の表面に、厚さ10~100μmの窒化チタンの皮膜を形成し、集電体および活物質保持用格子体とした鉛蓄電池。  
(2) 金属薄板として、鉄、ニッケル、亜鉛、アルミニウムのうちのいずれかを用いた特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、自動車用鉛蓄電池や充電時に正極から発生する酸素ガスを負極で吸収する密閉型鉛蓄電池の格子体に関するものである。

従来例の構成とその問題点

最近の鉛蓄電池は、より一層の軽量化、低コスト化をはかるため、格子体に合成樹脂を用いたもの、エキスバンドメタルを用いたものなどが利用

されている。しかし格子体に合成樹脂を用いた場合は、極板間の電気的コンタクトをとるために鉛皮膜を形成させたり、あるいは活物質間の内部抵抗が大きいため、正極には利用するのが困難であるなどの問題を有している。

また、エキスバンドメタルを用いた場合は、鉄造格子と比べて軽量化が可能であるが、格子体に鉛合金を用いているため、格子-活物質の反応界面の特性が電池特性に影響を与えることになる。すなわち、電池を過放電させた場合、正極格子表面に酸化皮膜が形成され、これらの皮膜は生成皮膜のクラックの発生と補修を繰り返すため、多孔性となる。そのため、格子と活物質との密着性が悪くなり、皮膜の内部では水素イオン濃度(PH)が上昇し、塩基性PbSO<sub>4</sub>を生成させる。したがって、正極のアノード反応が行なわれにくくなり、結果として回復充電が行なわれなくなって容量の低下をもたらすこととなる。

発明の目的

本発明は、このような従来の欠点を改良するも

ので、格子表面への酸化皮膜の形成を抑制し、過放電もしくは深い放電後の充電回復性の向上をはかることを目的とする。

#### 発明の構成

本発明の鉛蓄電池は、鉄、ニッケルなど金属のパンチング加工薄板またはエキスパンド加工板よりなる格子構造体の表面に気相法によって塗化チタンの皮膜を厚さ $10\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ で形成させ、これを集電体および活性質保持用格子体としたことを特徴とする。このような構成とすることにより、鉛蓄電池の過放電特性を改善することができる。

#### 実施例の説明

以下、本発明の実施例について説明する。

ニッケルのパンチング加工薄板（厚み $0.7\text{ mm}$ ）あるいは鉄のパンチング加工薄板よりなる格子構造体の表面に $\text{TiCl}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ 気流中において、気相法により、塗化チタン（ $\text{TiN}$ ）の皮膜を厚さ $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ で形成させたものを集電体および活性質保持用格子体とし、この格子体に活性質

特開昭60-143570(2)

を充填した極板を用いて、電池を試作した。試作電池は $12\text{ V}$ 、 $2\text{ Ah}$ の負極で酸素ガスを吸収する密閉型鉛蓄電池である。この電池を $15\text{ }\Omega$ の定抵抗で $24$ 時間過放電し、 $40^\circ\text{C}$ で $1$ ヶ月間開路状態で放置した。その後、 $14.7\text{ V}$ 、 $1.0\text{ A}$ の定電圧定電流で回復充電を行なったところ、第1図に示すように、本発明の電池 $a$ は過放電前の容量に対し、過放電後の容量維持率が $98\%$ であった。一方、従来の鉛-カルシウム合金よりなる格子体を用いた電池 $b$ は、容量維持率が $65\%$ である。従って本発明の電池 $a$ は過放電後の回復容量が従来の約 $1.5$ 倍となり、性能の向上がみられた。

また、本発明の電池 $a$ と従来の電池 $b$ を、放電終止電圧 $0\text{ V}$ まで $15\text{ }\Omega$ の定抵抗で放電し、 $14.7\text{ V}$ 、 $1.0\text{ A}$ の定電圧定電流で $12$ 時間充電する充放電サイクル試験を行なったところ、第2図に示すように、本発明の電池 $a$ は従来の電池 $b$ に比べて充放電サイクル数が約 $2$ 倍となり、性能の向上がみられた。また、本発明の格子体は、電池内で熱力学的に極めて安定で、格子表面における酸化

皮膜の形成等の欠点はみられなかった。なお、 $\text{TiN}$ の皮膜が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下ではピンホールが残り、 $\text{Ni}$ もしくは $\text{Fe}$ の溶出がみられた。また、気相法などにより $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚い皮膜を形成させるのは困難であった。

#### 発明の効果

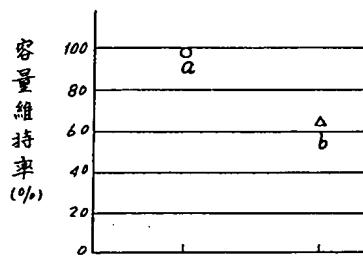
本発明によれば、塗化チタン皮膜を表面に形成させた格子体を用いることにより、過放電特性に優れた電池を提供することが可能となる。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における鉛蓄電池の過放電放置後の容量回復性を示す特性図、第2図は、同電池の過放電サイクルに伴う放電容量維持率の変化を示す特性図である。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

第1図



第2図

